

WATER AND OIL REPELLENT, WATER AND OIL REPELLENT COMPOSITION, TREATMENT AND MATERIAL TO BE TREATED

Patent Number: JP2000144117

Publication date: 2000-05-26

Inventor(s): OHARU KAZUYA; SUGIMOTO SHUICHIRO; SHINDO SANNASHI

Applicant(s):: ASAHI GLASS CO LTD

Requested
Patent: ■ JP2000144117 (JP00144117)

Application
Number: JP19980319543 19981110

Priority Number
(s):

IPC C09K3/18 ; C08F214/06 ; C08F214/08 ; C08F220/12 ; C08F220/22 ; C08F220/32 ;
Classification: C08F290/06 ; D06M15/263 ; D06M15/277

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water and oil repellent capable of manifesting durability without problems about working environments by including a copolymer containing polyfluoroalkyl group-containing acrylates, epoxy group-containing acrylates and a copolymerizable monomer.

SOLUTION: This water and oil repellent is obtained by diluting a composition comprising a copolymer containing (A) a polymerization unit of an acrylate or a methacrylate having a polyfluoroalkyl group, (B) a polymerization unit having epoxy group and represented by the formula [R1 is H or methyl; A and Q are each a 1-20C alkylene; (x) is an integer of 1-20; A may be one kind or two or more kinds when (x) is ≥ 2] and (C) a polymerizable monomer selected from vinyl chloride, vinylidene chloride, an alkyl (meth)acrylate and a cycloalkyl (meth)acrylate with water. The resultant water and oil repellent is capable of manifesting excellent durability without problems about working environments.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000144117 A**(43) Date of publication of application: **26 . 05 . 00**

(51) Int. Cl.

C09K 3/18
C08F214/06
C08F214/08
C08F220/12
C08F220/22
C08F220/32
C08F290/06
D06M 15/263
D06M 15/277

(21) Application number: **10319543**(22) Date of filing: **10 . 11 . 98**(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

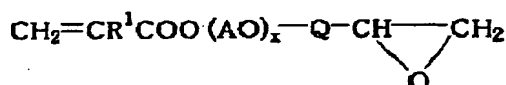
(72) Inventor: **OHARU KAZUYA**
SUGIMOTO SHUICHIRO
SHINDO SANNASHI

(54) **WATER AND OIL REPELLENT, WATER AND OIL REPELLENT COMPOSITION, TREATMENT AND MATERIAL TO BE TREATED** COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water and oil repellent capable of manifesting durability without problems about working environments by including a copolymer containing polyfluoroalkyl group-containing acrylates, epoxy group-containing acrylates and a copolymerizable monomer.

SOLUTION: This water and oil repellent is obtained by diluting a composition comprising a copolymer containing (A) a polymerization unit of an acrylate or a methacrylate having a polyfluoroalkyl group, (B) a polymerization unit having epoxy group and represented by the formula [R1 is H or methyl; A and Q are each a 1-20C alkylene; (x) is an integer of 1-20; A may be one kind or two or more kinds when (x) is ≥ 2] and (C) a polymerizable monomer selected from vinyl chloride, vinylidene chloride, an alkyl (meth)acrylate and a cycloalkyl (meth)acrylate with water. The resultant water and oil repellent is capable of manifesting excellent durability without problems about working environments.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-144117

(P2000-144117A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ (参考)
C 0 9 K 3/18	1 0 2	C 0 9 K 3/18	4 H 0 2 0
C 0 8 F 214/06		C 0 8 F 214/06	4 J 0 2 7
214/08		214/08	4 J 1 0 0
220/12		220/12	4 L 0 3 3
220/22		220/22	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-319543

(22) 出願日 平成10年11月10日 (1998.11.10)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 大春 一也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 杉本 修一郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 新道 三奈子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

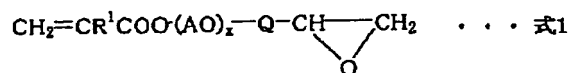
(54) 【発明の名称】 撥水撥油剤、撥水撥油剤組成物、処理方法、および被処理物

(57) 【要約】

【課題】 作業環境上の問題がない重合性単量体を用いて優れた耐久性を示す撥水撥油剤を提供する。

【解決手段】 ポリフルオロアルキル基を有する (メタ) アクリレートの重合単位、化合物 (式1) の重合単位、ならびに塩化ビニル、塩化ビニリデン、シクロアルキル (メタ) アクリレート、およびアルキル (メタ) アクリレートから選ばれる重合単位、を含む共重合体からなる撥水撥油剤。

【化1】



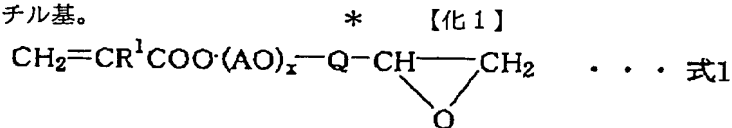
【特許請求の範囲】

【請求項1】下記重合単位(a)、下記重合単位(b)、および下記重合単位(c)を含む共重合体からなる撥水撥油剤。

重合単位(a)：ポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートの重合単位。

重合単位(b)：下式1で表される化合物の重合単位。ただし、式1中の記号は以下の意味を示す。

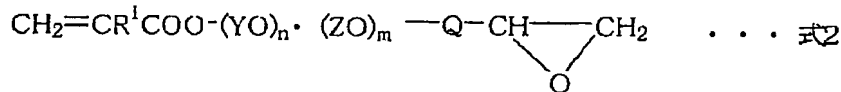
R¹：水素原子またはメチル基。



【請求項2】重合単位(b)が、下式2で表される化合物の重合単位である請求項1に記載の撥水撥油剤。ただし、式2中の記号は以下の意味を示す。

R¹、Q：式1における意味と同じ意味。

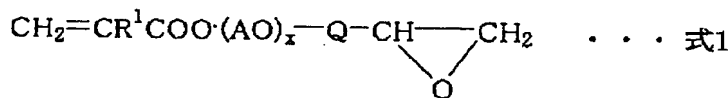
Y、Z：互いに異なる炭素数1～10のアルキレン基。※



【請求項3】請求項1または2に記載の撥水撥油剤、および媒体を含む撥水撥油剤組成物。

【請求項4】請求項1または2に記載の撥水撥油剤、界面活性剤、および水系媒体を含む水系撥水撥油剤組成物。

【請求項5】塩化ビニル、塩化ビニリデン、シクロアルキル(メタ)アクリレート、およびアルキル(メタ)アクリレートから選ばれる1種以上からなる重合性単量体、ポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート、ならびに下式1で表される化合物を、界面活性剤★30



【請求項6】請求項3または4に記載の撥水撥油剤組成物を基材表面に処理し、つぎに乾燥させることを特徴とする処理方法。

【請求項7】基材が、繊維、繊維織物、または繊維編物である請求項6に記載の処理方法。

【請求項8】請求項7に記載の処理方法により得た被処理繊維、被処理繊維織物、または被処理繊維編物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、撥水撥油性およびその耐久性に優れた撥水撥油剤、撥水撥油剤組成物、該組成物による処理方法、および該処理方法により得られた被処理繊維、被処理繊維織物、または被処理繊維編物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ポリフルオロアルキル基(以下、R^f基と記す。)を有する共重合体を含む撥水撥油剤で

*A、Q：それぞれ独立に炭素数1～20のアルキレン基。

x：1～20の整数であり、xが2以上である場合のAは、1種であっても2種以上であってもよい。

重合単位(c)：塩化ビニル、塩化ビニリデン、アルキル(メタ)アクリレート、およびシクロアルキル(メタ)アクリレートから選ばれる重合性単量体の重合単位。

*【化1】

※n、m：それぞれ0～10の整数。ただし、(n+m)は1以上の整数であり、nまたはmが2以上の整数である場合(YO)部分および(ZO)部分の連なり方は、ブロックであってもランダムであってもよい。

【化2】

★および水系媒体の存在下に共重合させることを特徴とする水系撥水撥油剤組成物の製造方法。ただし、式1中の記号は以下の意味を示す。

R¹：水素原子またはメチル基。

A、Q：それぞれ独立に炭素数1～20のアルキレン基。

x：1～20の整数であり、xが2以上である場合のAは、1種であっても2種以上であってもよい。

【化3】

衣料等を加工することが盛んに行われ、目的に応じた種々の組成物が提供されている。

【0003】また、スポーツ用衣料やアウトドア用衣料では、洗濯・ドライクリーニング・摩耗等に対する撥水撥油性能の高度な耐久性が要求されている。この耐久性を付与する共重合体成分として、(1)R^f基を有する(メタ)アクリレート、ブロック化イソシアネート基を有する(メタ)アクリレート、およびポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレートの共重合体(特開平6-279687)が提案されている。また、(2)有機溶剤に対する良好な溶解性を示し、架橋性にも優れる撥水撥油剤として、グリシジル(メタ)アクリレート等の重合性化合物とR^f基を有する(メタ)アクリレートとの共重合体を有効成分とする撥水撥油剤(特公昭64-6239)が提案されている。

【0004】

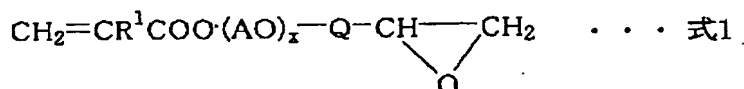
【発明が解決しようとする課題】しかし、(1)、

(2)の組成物は、洗濯時の耐久性が満足に得られない欠点があった。また、(1)の撥水撥油剤は、十分な撥水性が得られない欠点があった。また、耐久性を向上させるために、これらの撥水撥油剤とともに、メラミン樹脂またはブロックされたイソシアネート基を有する化合物を繊維処理時に併用する方法も知られているが、該方法は布地が黄変したり、風合いが硬化する等の問題があった。また、グリシジル(メタ)アクリレートは、作業環境上の問題があり、取扱いが困難である欠点があった。

【0005】本発明は、上記の問題を解決し、洗濯・ドライクリーニング・摩耗等に対する撥水撥油性の高度な耐久性を有し、かつ、布地の黄変や風合いの硬化等の問題がない撥水撥油剤組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記重合単位(a)、下記重合単位(b)、および下記重合単位(c)を含む共重合体からなる撥水撥油剤、該撥*



【0009】

【発明の実施の形態】本明細書においては、アクリレートとメタアクリレートとを総称して(メタ)アクリレートと記す。他の化合物においても同様に記す。重合単位

(a)は、R^f基を有する(メタ)アクリレートの重合単位である。R^f基を有する(メタ)アクリレートとは、R^f基が(メタ)アクリレートのアルコール残基部分に存在する化合物をいう。また、R^f基を有する(メタ)アクリレートは、エステル残基部分にR^f基以外の基を有していてもよい。

【0010】R^f基とは、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいう。R^f基の炭素数は2~20が好ましく、特に6~16が好ましい。また、R^f基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。分岐構造である場合には、分岐部分がR^f基の末端部分に存在し、かつ、炭素数1~4程度の短鎖であるのが好ましい。R^f基は、フッ素原子以外の他のハロゲン原子を含んでいてもよい。他のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。また、R^f基中の炭素-炭素結合間にはエーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子が挿入されていてもよい。

【0011】R^f基中のフッ素原子の数は、[(R^f基中のフッ素原子数)/(R^f基と同一炭素数の対応するアルキル基に含まれる水素原子数)]×100(%)で表現した場合に、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。さらにR^f基は、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基(すなわちペルフルオロアルキル基)、またはペルフルオロアルキル基を

*水撥油剤を含む撥水撥油剤組成物、該組成物による処理方法、および該処理方法により得られた、被処理繊維、被処理繊維織物、または被処理繊維編物を提供する。

【0007】重合単位(a):ポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートの重合単位。

重合単位(b):下式1で表される化合物の重合単位。ただし、式1中の記号は以下の意味を示す。

R¹:水素原子またはメチル基。

A、Q:それぞれ独立に炭素数1~20のアルキレン基。

x:1~20の整数であり、xが2以上である場合のAは、1種であっても2種以上であってもよい。

重合単位(c):塩化ビニル、塩化ビニリデン、アルキル(メタ)アクリレート、およびシクロアルキル(メタ)アクリレートから選ばれる重合性単量体の重合単位。

【0008】

【化4】

末端部分に有する基が好ましい。

【0012】R^f基の具体例としては、以下の基が挙げられる。C₄F₉-[F(CF₂)₄]-、(CF₃)₂CFCF₂-、(CF₃)₃C-、CF₃CF₂CF(CF₃)-等の構造異性の基のいずれであってもよい]、C₅F₁₁-[たとえばF(CF₂)₅-]、C₆F₁₃-[たとえばF(CF₂)₆-]、C₇F₁₅-[たとえばF(CF₂)₇-]、C₈F₁₇-[たとえばF(CF₂)₈-]、C₉F₁₉-[たとえばF(CF₂)₉-]、C₁₀F₂₁-[たとえばF(CF₂)₁₀-]、C₁₂F₂₅-[たとえばF(CF₂)₁₂-]、C₁₄F₂₉-[たとえばF(CF₂)₁₄-]、C₁₆F₃₃-[たとえばF(CF₂)₁₆-]、C₁(CF₂)_s- (ここで、sは2~16の整数)、H(CF₂)_t- (ここで、tは2~16の整数)、(CF₃)₂CF(CF₂)_y- (ここで、yは1~14の整数)等。

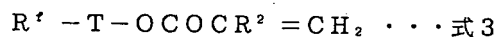
【0013】R^f基が、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子、または炭素-炭素結合間にチオエーテル性硫黄原子が挿入された基である場合の具体例としては、以下の基が挙げられる。

【0014】F(CF₂)_sOCF(CF₃)-、F[CF(CF₃)CF₂O]_rCF(CF₃)CF₂CFCF₂-、F[CF(CF₃)CF₂O]_sCF(CF₃)-、F[CF(CF₃)CF₂O]_uCF₂CF₂-、F(CF₂CF₂CF₂O)_vCF₂CF₂-、F(CF₂CF₂O)_wCF₂CF₂- (r、zは1~10の整数、uは2~6の整数、vは1~11の整数、wは1~11の整数)等。

【0015】 $F(CF_2)_5SCF(CF_3)-$, $F[CF(CF_3)CF_2S]_rCF(CF_3)CF_2CF_2-$, $F[CF(CF_3)CF_2S]_zCF(CF_3)-$, $F[CF(CF_3)CF_2S]_uCF_2CF_2-$, $F(CF_2CF_2CF_2S)_vCF_2CF_2-$, $F(CF_2CF_2S)_wCF_2CF_2-$ (r, z は 1~10 の整数、 u は 2~6 の整数、 v は 1~11 の整数、 w は 1~11 の整数) 等。

【0016】 R^f 基としてはペルフルオロアルキル基が好ましい。ペルフルオロアルキル基の炭素数は 2~20 が好ましく、特に 6~16 が好ましい。炭素数が少なくなると撥水撥油剤組成物の撥水性能および撥油性能が低下する傾向があり、炭素数が多くなると、共重合体が常温で固体となり、昇華性も大きく、取扱いが困難になる傾向がある。

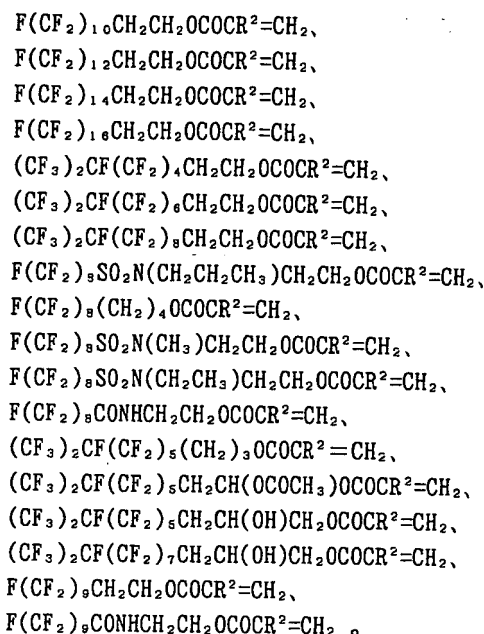
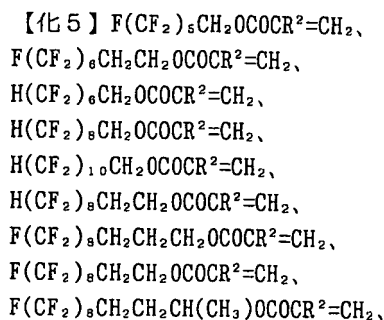
【0017】 R^f 基を有する(メタ)アクリレートとしては、下式 3 で表される化合物が好ましい。ただし、式 3 中の R^f は R^f 基、 T は 2 価有機基、 R^2 は水素原子またはメチル基を示す。また、式 3 における R^f の T と結合する炭素原子には 1 個以上のフッ素原子が結合して



【0018】 T としては、 $-(CH_2)_{p+q}-$, $-(CH_2)_{p+q}CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_pCONH(CH_2)_q-$, $-(CH_2)_pOCONH(CH_2)_q-$, $-(CH_2)_pSO_2NR^3(CH_2)_q-$, $-(CH_2)_pNHCONH(CH_2)_q-$, または $-(CH_2)_p-CH(OH)-(CH_2)_q-$ 等が好ましい。ただし、 R^3 は水素原子またはアルキル基を示す。また p および q はそれぞれ独立に 0 以上の整数を示し、 $p+q$ は 1~22 の整数である。

【0019】 T は、 $-(CH_2)_{p+q}-$, $-(CH_2)_pCONH(CH_2)_q-$, $-(CH_2)_pSO_2NR^3(CH_2)_q-$, または $-(CH_2)_{p+q}CH(CH_3)-$ であり、かつ、 q が 2 以上の整数であって $p+q$ が 2~6 である場合が好ましく、特に、 $p+q$ が 2~6 である場合の $-(CH_2)_{p+q}-$ 、すなわち、エチレン基~ヘキサメチレン基である T が好ましい。 R^f 基を有する(メタ)アクリレートの具体例を以下に挙げる。ただし、 R^2 は式 3 における意味と同じ意味を示す。

【0020】



【0021】本発明における共重合体中の重合単位

(a) は、1 種であっても 2 種以上であってもよい。重合単位 (a) が 2 種以上である場合には、(炭素数の異なる R^f 基) を有する(メタ)アクリレートの混合物であるのが好ましい。

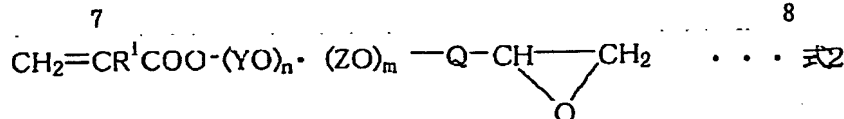
【0022】重合単位 (b) は、式 1 で表される化合物の重合単位である。ただし、式 1 中の R^1 は、水素原子またはメチル基、 A および Q は、それぞれ独立に炭素数 1~20 のアルキレン基である。 A は直鎖構造または分岐構造のアルキレン基が好ましく、 Q は直鎖構造のアルキレン基が好ましい。 x は 1~20 の整数であり、2~20 の整数が好ましい。 x が 2 以上の整数である場合の A は、1 種であっても 2 種以上であってもよく、2 種であるのが好ましい。

【0023】また、式 1 中の (AO) 部分はエチレンオキシ部分を必須とするのが好ましい。さらに、 x が 2 以上である場合、式 1 中のアルキレンオキシ部分の構造は、2 種からなるのが好ましく、エチレンオキシ部分と炭素数 3~6 のアルキレンオキシ部分からなるのが好ましい。

【0024】さらに、 x が 2 以上である場合の化合物(式 1)としては、下式 2 で表される化合物が好ましい。ただし、式 2 中、 R^1 および Q は、式 1 における意味と同じ意味を示し、 Y および Z は、互いに異なる炭素数 1~10 のアルキレン基であり、 n および m は、それぞれ 0~10 の整数であり、 $(n+m)$ は 1 以上の整数である。 n または m が 2 以上の整数である場合の $-(YO)-$ 部分と $-(ZO)-$ 部分の連なり方は、ブロックであってもランダムであってもよい。

【0025】

【化 6】

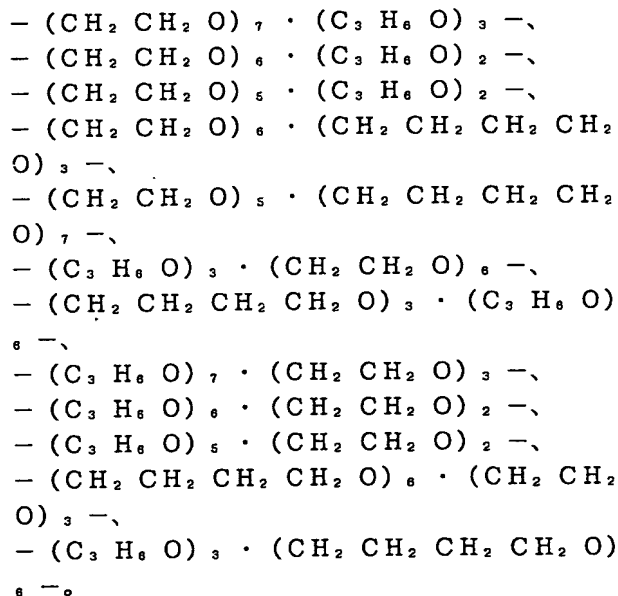


【0026】式2中のYおよびZは、それぞれ炭素数2～6のアルキレン基が好ましい。該アルキレン基は直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。さらに、YまたはZは、エチレン基であるのが好ましい。また、式2中の(n+m)は5～12が好ましい。Qは炭素数1～4のアルキレン基が好ましく、該アルキレン基は直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。

【0027】式2中の-(YO)_n・(ZO)_m一部分の構造としては、つぎに示す構造が好ましい。なお、下式中のオキシアルキレン基の連なり方は、ブロックであってもランダムであってもよい。また、(C₃H₆O)部分の構造は、-[CH₂CH(CH₃)O]-であっても-[CH(CH₃)CH₂O]-であってもよく、両構造が存在していてもよい。

【0028】

【化7】



【0029】重合単位(b)は、エポキシ基を有することから、共重合体の架橋性を向上させ、種々の性能の耐久性も向上させる性能を示す。また、重合単位(b)中には、親水性を有するアルキレンオキシ部分があるが、該部分が存在していても本発明における共重合体は優れた撥水性を発揮する。

【0030】重合単位(c)は、塩化ビニル、塩化ビニリデン、シクロアルキル(メタ)アクリレート、およびアルキル(メタ)アクリレートの重合単位から選ばれる重合単位である。

【0031】シクロアルキル(メタ)アクリレートとしては、炭素数3～6のシクロアルキル基を有するシクロアルキル(メタ)アクリレートが好ましく、特にシクロヘキシル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0032】アルキル(メタ)アクリレートとしては、(メタ)アクリレートのエステル残基がアルキル基である化合物である。アルキル(メタ)アクリレート中のアルキル基としては、炭素数が3～20のアルキル基が好ましく、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。なお、該アルキル基は、水素原子と炭素原子のみからなる基である。

【0033】アルキル(メタ)アクリレートとしては、オクタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ドコシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、またはn-ブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。重合単位(c)は、塩化ビニル、塩化ビニリデン、またはアルキル(メタ)アクリレートの重合単位であるのが好ましい。

【0034】さらに、本発明の共重合体は、重合単位(a)、重合単位(b)、および重合単位(c)以外の重合単位(以下、他の重合性単量体の重合単位という。)を含んでいてもよい。他の重合性単量体の重合単位を含ませることによって、撥水撥油性能の耐久性、共重合体の基材への接着性、架橋性や造膜性、柔軟性、防汚性等を改良できる。

【0035】他の重合性単量体としては、エチレン、酢酸ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、メチロール化ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、グリシジル(メタ)アクリレート、アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、アジリジニル(メタ)アクリレート、ポリジメチルシロキサン基を有する(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、酢酸アリル、N-ビニルカルバゾール、マレイミド、N-メチルマレイミド、(2-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0036】共重合体中の各重合単位の割合は、重合単位(a)が9.9～90重量%、重合単位(b)が0.1～30重量%、重合単位(c)が9.9～90重量%であるのが好ましい。また、他の重合性単量体の重合単位を含ませる場合の割合は、共重合体中に30重量%以下とするのが好ましい。重合単位(a)の割合は、撥水撥油性が向上し、十分な被膜強度と高い耐久性が得られる50～90重量%とするのが好ましい。また、重合単

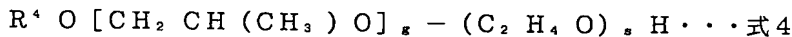
位(b)の割合は、撥水撥油性の耐久性が得られ、基材への接着性が高く、被膜の形成に好影響を与え、撥水撥油性能が向上する0.1~10重量%とするのが好ましい。また、重合単位(c)の割合は、重合性が向上する9.9~49.9重量%とするのが好ましい。

【0037】本発明における撥水撥油剤は媒体とともに撥水撥油剤組成物とするのが好ましい。媒体としては、有機溶剤、または水系媒体が好ましい。有機溶剤としては、特に限定されず、溶剤型の撥水撥油剤に用いられる有機溶剤から採用されうる。水系媒体としては、水のみ、または水と水溶性溶剤からなるのが好ましい。水溶性溶剤としては、アセトン、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどが採用できる。水溶性溶剤を用いる場合の量は特に限定されず、水に対して0.1~10重量%とするのが好ましい。

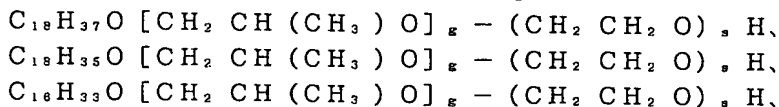
【0038】本発明の撥水撥油剤組成物は、媒体として水系媒体を含むのが好ましい。さらに本発明の撥水撥油剤組成物は、撥水撥油剤および水系媒体とともに、界面活性剤を含む水系撥水撥油剤組成物とするのが好ましい。該撥水撥油剤組成物は、水系媒体中に撥水撥油剤が界面活性剤の作用により分散または乳化した組成物であるのが好ましい。

【0039】界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、および両性界面活性剤から選ばれる1種以上の界面活性剤が使用できる。界面活性剤としては、フッ素原子を含まない界面活性剤が性能および経済性の観点から好ましい。また、界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤を必須とするのが好ましく、界面活性剤中のノニオン性界面活性剤の量を60~100重量%とするのが好ましい。

【0040】ノニオン性界面活性剤としては、公知または周知のノニオン性界面活性剤が採用できる。さらにノニオン性界面活性剤としては、下記界面活性剤(d¹)~(d⁸)から選ばれる1種以上が好ましい。さらにこれらのうち、界面活性剤の性能および環境への影響等の*



【0046】式4のR⁴は、直鎖構造または分岐構造のいずれであってもよい。sは10~30の整数が好ましく、gは0~10の整数が好ましい。sが4以下、またはgが21以上となると、水に難溶性となり、水系媒体中に均一に溶解しにくくなるため、浸透性向上効果が低下するおそれがある。また、sが51以上となると親水性が高くなり、撥水性を低下させるおそれがある。 ※



*観点から、界面活性剤(d¹)、(d²)、または(d³)を必須とするのが好ましい。以下、界面活性剤を説明する。

【0041】界面活性剤(d¹)は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテルからなるノニオン性界面活性剤である。

【0042】界面活性剤(d¹)におけるアルキル基、アルケニル基、またはアルカポリエニル基は、それぞれ炭素数4~26であるのが好ましい。また、アルキル基、アルケニル基、またはアルカポリエニル基は、それぞれ、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。分岐構造である場合には、2級アルキル基、2級アルケニル基、または2級アルカポリエニル基であってもよい。アルキル基、アルケニル基、またはアルカポリエニル基の具体例としては、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ヘキサデシル基、ドコシル基、およびオレイル基(9-オクタデセニル基)等が挙げられる。

【0043】界面活性剤(d¹)は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテルであるのが好ましい。界面活性剤(d¹)のポリオキシアルキレン部分は、1種または2種のオキシアルキレン基からなるのが好ましく、2種からなる場合には、それらの連なり方はブロックであることが好ましい。ポリオキシアルキレン部分は、オキシエチレン基および/またはオキシプロピレン基が2個以上連なった部分からなるのが好ましい。

【0044】界面活性剤(d¹)としては、下式4で表される化合物が好ましい。ただし下式4におけるR⁴は炭素数8以上のアルキル基または炭素数8以上のアルケニル基を示し、sは5~50の整数を示し、gは0~20の整数を示す。また、gとsとが2以上である場合、式4中のオキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロック状になって連結されている。

【0045】

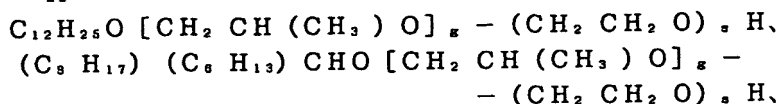
【化8】

※【0047】式4で表されるノニオン性界面活性剤の具体例としては下記化合物が挙げられる。ただし、下式においてsおよびgは、上記と同じ意味を示し、好ましい態様も同じである。また、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロック状になって連結されている。

【0048】

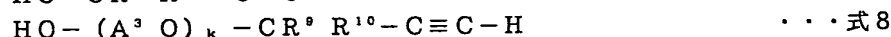
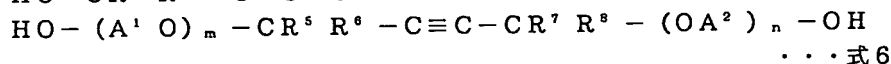
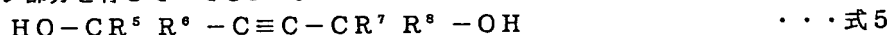
【化9】

11



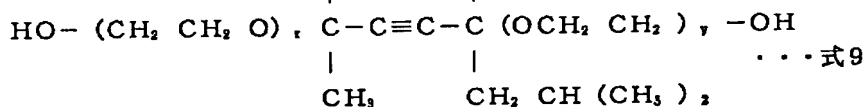
【0049】界面活性剤(d²)は、分子中に1個以上の炭素-炭素三重結合および1個以上の水酸基を有し、かつ界面活性を示す化合物からなるノニオン性界面活性剤である。

【0050】界面活性剤(d²)は、分子中に1個の炭素-炭素三重結合、および1個もしくは2個の水酸基を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。また、該ノニオン性界面活性剤は、部分構造としてポリオキシアルキレン部分を有していてもよい。ポリオキ*



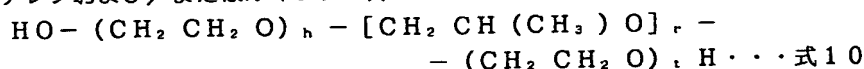
【0052】ただし、式5〜式8中のA¹、A²、およびA³は、それぞれ同一であっても異なってもよく、アルキレン基を示し、mおよびnはそれぞれ0以上の整数を示し(m+n)は1以上の整数である。kは1以上の整数を示す。m、n、またはkがそれぞれ2以上である場合には、A¹、A²、およびA³は、それぞれ1種のアルキレン基のみからなっても、2種以上のアルキレン基からなってもよい。

【0053】R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、およびR¹⁰は、それぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子またはアルキル基を示す。アルキル基は炭素数1〜12のアルキル基が好ましく、特に炭素数6〜12のアルキル基が好ましい。これらの基の具体例としては、※



【0056】式9で表されるノニオン性界面活性剤としては、xとyとの和の平均が10であるノニオン性界面活性剤、xが0でありかつyが0であるノニオン性界面活性剤、または式9のxとyとの和の平均が1.3であるノニオン性界面活性剤が好ましい。

【0057】界面活性剤(d³)は、オキシエチレンが2個以上連続して連なったポリオキシエチレン部分と、炭素数3以上のオキシアルキレンが2個以上連続して連なった部分とが連結し、かつ、両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤(d³)における炭素数3以上のオキシアルキレンとしては、オキシテトラメチレンおよび/またはオキシプロ★



12

*キシアルキレン部分としては、ポリオキシエチレン部分、ポリオキシプロピレン部分、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とがランダム状に連なった部分、またはポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとがブロック状に連なった部分、が挙げられる。界面活性剤(d²)の具体例としては、下式5、下式6、下式7、または下式8で表される化合物が好ましい。

【0051】

【化10】

※メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、およびイソブチル基などが挙げられる。

【0054】また、オキシアルキレン部分としては、オキシエチレン部分、オキシプロピレン部分、またはオキシエチレン部分とオキシプロピレン部分の両方からなるのが好ましい。また界面活性剤(d²)中のオキシアルキレン基の個数は、1〜50が好ましい。さらに、界面活性剤(d²)としては、下式9で表されるノニオン性界面活性剤が好ましい。ただし、式9中のxおよびyはそれぞれ0以上の整数を示す。式9で表される化合物は1種以上を使用できる。

【0055】

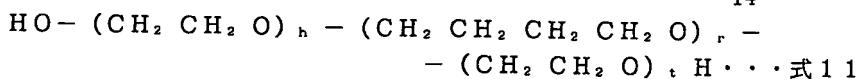
【化11】

★ビレンが好ましい。

【0058】界面活性剤(d³)としては、下式10または下式11で表される化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。なお式10および式11中のhは0〜200の整数、rは2〜100の整数、tは0〜200の整数を示し、hが0である場合にはtは2以上の整数、tが0である場合にはhは2以上の整数である。ただし下式中のポリオキシアルキレン部分は、ブロック状に連結している。

【0059】

【化12】

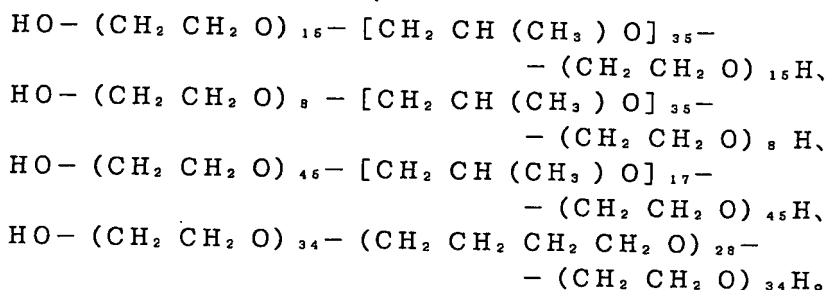


【0060】さらに界面活性剤(d³)としては、下記のいずれかの化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。

*【0061】

【化13】

*

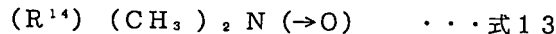
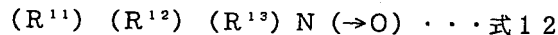


【0062】界面活性剤(d⁴)は、分子中にアミノオキシド部分を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤(d⁴)としては、分子中にアミノオキシド部分を有する公知または周知のノニオン性界面活性剤が採用でき、下式12で表される化合物が好ましい。ここで、R¹¹、R¹²、およびR¹³は、それぞれ、同一であっても異なってもよく、1価炭化水素基を示す。なお、分子中にアミノオキシド部分(N→O)を有する界面活性剤は、カチオン性界面活性剤に分類されることもあるが、本発明においては、ノニオン性界面活性剤として扱う。界面活性剤(d⁴)は、1種であっても2種以上であってもよい。

【0063】本発明における界面活性剤(d⁴)としては、特に下式13で表されるノニオン性界面活性剤が、重合体の分散安定性を向上させることから好ましい。ただし式13におけるR¹⁴は、炭素数6~22のアルキル基、炭素数6~22のアルケニル基、アルキル基(炭素数6~22)が結合したフェニル基、またはアルケニル基(炭素数6~22)が結合したフェニル基を示し、炭素数8~22のアルキルまたは炭素数8~22のアルケニル基が好ましい。

【0064】

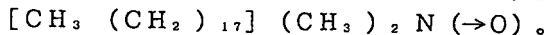
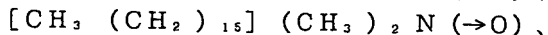
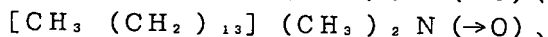
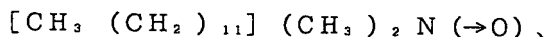
【化14】



【0065】界面活性剤(d⁴)の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【0066】

【化15】



【0067】界面活性剤(d⁵)は、ポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルの縮合物、またはポリオキシエチレンモノ(置換フェニル)エーテルからなるノニオン性界面活性剤である。置換フェニル基として

は、1価炭化水素基で置換されたフェニル基が好ましく、アルキル基、アルケニル基、またはスチリル基で置換されたフェニル基が好ましい。

【0068】界面活性剤(d⁵)としては、ポリオキシエチレンモノ(アルキルフェニル)エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ(アルケニルフェニル)エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ(アルキルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(アルケニルフェニル)エーテル、またはポリオキシエチレンモノ[(アルキル)(スチリル)フェニル]エーテルが好ましい。

【0069】界面活性剤(d⁵)の具体例としては、ポリオキシエチレンモノ(ノニルフェニル)エーテルのホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンモノ(ノニルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(オクチルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ(オレイルフェニル)エーテル、ポリオキシエチレンモノ[(ノニル)(スチリル)フェニル]エーテル、ポリオキシエチレンモノ[(オレイル)(スチリル)フェニル]エーテル等が挙げられる。

【0070】界面活性剤(d⁶)は、ポリオール(脂肪酸エステルからなるノニオン性界面活性剤である。ポリオールとしては、ポリエチレングリコール、デカグリセリン、ポリエチレングリコールと(ポリエチレングリコール以外の)ポリオールとのエーテル等が挙げられる。界面活性剤(d⁶)の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【0071】ステアリン酸とポリエチレングリコールとの1:1(モル比)エステル、ソルビットとポリエチレングリコールとのエーテルと、オレイン酸との1:4(モル比)エステル、ポリオキシエチレングリコールとソルビタンとのエーテルと、ステアリン酸との1:1(モル比)エステル、ポリエチレングリコールとソルビタンとのエーテルと、オレイン酸との1:1(モル比)エステル、ラウリン酸とソルビタンとの1:1(モル比)エステル、オレイン酸とデカグリセリンとの(1または2):1(モル比)エステル、ステアリン酸とデカ

グリセリンとの(1または2):1(モル比)エステル。

【0072】界面活性剤としてカチオン性界面活性剤を使用する場合には、置換アンモニウム塩からなるカチオン性界面活性剤であり、アンモニウム塩の窒素原子に結合する水素原子の1個以上が、アルキル基、アルケニル基、またはポリオキシアルキレン基に置換された化合物からなるカチオン性界面活性剤を使用するのが好ましく、特に下式14で表される化合物からなるカチオン性界面活性剤を使用するのが好ましい。

$[(R^{15}), N^+] \cdot X^- \cdots$ 式14

【0073】ただし、式14中の記号は以下の意味を示す。

R^{15} : 4つの R^{15} は、それぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素数1~22のアルキル基、アルケニル基、またはポリオキシアルキレン基である。ただし、4つの R^{15} は同時に水素原子にはならない。

X^- : 1価アニオン。

【0074】式14で表されるカチオン性界面活性剤としては、モノ(長鎖アルキル)アミン塩酸塩、モノ(長鎖アルキル)ジメチルアミン塩酸塩、モノ(長鎖アルキル)ジメチルアミン酢酸塩、モノ(長鎖アルケニル)ジメチルアミン塩酸塩、モノ(長鎖アルキル)ジメチルアミン・エチル硫酸塩、モノ(長鎖アルキル)トリメチルアンモニウムクロリド、ジ(長鎖アルキル)モノメチルアミン塩酸塩、ジ(長鎖アルキル)ジメチルアンモニウムクロリド、モノ(長鎖アルキル)モノメチルジ(ポリオキシエチレン)アンモニウムクロリド、ジ(長鎖アルキル)モノメチルモノ(ポリオキシエチレン)アンモニウムクロリド等が挙げられる。

【0075】さらに、式14で表されるカチオン性界面活性剤としてはモノオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、モノオクタデシルジメチルモノエチルアンモニウムエチル硫酸塩、モノ(長鎖アルキル)モノメチルジ(ポリエチレングリコール)アンモニウムクロリド、ジ(牛脂アルキル)ジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルモノコナッツアミン酢酸塩等が好ましい。

【0076】界面活性剤としてアニオン性界面活性剤を用いる場合には、脂肪酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキルスルホコハク酸塩等を用いるのが好ましい。

【0077】界面活性剤として両性界面活性剤を用いる場合には、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類、または酢酸ベタインからなる両性界面活性剤が好ましい。両性界面活性剤の具体例としては、ドデシルベタイン、オクタデシルベタイン、ドデシ

ルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ドデシルジメチルアミノ酢酸ベタイン、および脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。

【0078】界面活性剤の量は、撥水撥油剤に対して、3~10重量%が好ましい。界面活性剤量が3重量%未満の場合には、エマルションの安定性が低下するおそれがあり、10重量%超の場合には、撥水撥油性能の洗濯耐久性が低下するおそれがある。

10 【0079】本発明の撥水撥油剤組成物は、 R' 基を有する(メタ)アクリレート、式1で表される化合物、ならびに、塩化ビニル、塩化ビニリデン、およびアルキル(メタ)アクリレートから選ばれる重合性単量体、および必要に応じて他の単量体を、媒体の存在下に共重合させることにより合成するのが好ましい。共重合体の分子量は、1千~1百万であるのが好ましい。

【0080】共重合の方法としては、公知または周知の重合方法、すなわち塊状重合、懸濁重合、乳化重合、放射線重合、光重合、または溶液重合等を採用できる。また、共重合体を得た後、それを常法に従い乳濁液、懸濁液、分散液、溶液、エアゾール、ジェル等の任意の形態の撥水撥油剤組成物に調製できる。

【0081】本発明の撥水撥油剤は、水系撥水撥油剤組成物とするのが好ましい。水系撥水撥油剤組成物は、重合反応を界面活性剤および水系媒体の存在下で実施することにより、直接調製するのが好ましい。調製方法としては、水または水と水溶性溶剤からなる水系媒体に、重合性単量体および界面活性剤を投入し重合性単量体を乳化した後、重合させる方法、または溶剤からなる媒体中に重合性単量体を溶解分散させ重合させて共重合体を得た後に、界面活性剤の存在下に水系媒体中に共重合体を分散させる方法等が採用でき、前者が好ましい。水溶性溶剤としては、水系媒体における水溶性溶剤と同様のものが採用できる。重合開始源としては、過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩のような重合開始剤や、 γ 線のような電離性放射線などが採用できる。

30 【0082】本発明の撥水撥油剤組成物中の撥水撥油剤量は1~50重量%が好ましく、1~30重量%の場合がより好ましい。該濃度は、使用時の形態や目的とする状態に応じて適宜変更できる。また、本発明の撥水撥油剤組成物には上記以外の成分(以下、他の成分という。)を含ませてもよい。他の成分としては、他の撥水剤や撥油剤、または、他の重合体、架橋剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、防しわ剤等の添加剤等が挙げられる。他の成分を含ませる場合の量は、上記の共重合体に対して0.01~50重量%が好ましく、特に0.1~10重量%が好ましい。他の成分の種類や量は撥水撥油剤の処理目的や基材に応じて適宜変更できる。

50 【0083】本発明の撥水撥油剤組成物は任意の方法で基材に適用できる。たとえば、本発明の撥水撥油剤組成

物が水性分散液や有機溶剤溶液である場合には、浸漬塗布等の既知の被覆加工法により基材の表面に付着させ乾燥する方法が採用される。乾燥は常温乾燥でも加熱乾燥でもよい。加熱乾燥の温度は、40～200℃程度が好ましい。また、必要であればキュアリングを行ってもよい。

【0084】被処理物としては、撥水撥油剤組成物を基材表面に処理し、つぎに乾燥させることにより基材表面に形成された被膜を有する被処理物が挙げられる。基材としては、たとえば、繊維、繊維織物、繊維編物、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、セラミックス、金属、金属酸化物、窯業製品、プラスチックなどがあり、繊維、繊維織物、繊維編物が好ましい。繊維の例としては、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、ガラス繊維、繊維等の無機繊維、またはこれらの混合繊維が挙げられ、繊維、繊維織物、繊維編物が好ましい。

【0085】本発明によれば、繊維、繊維織物、または繊維編物を撥水撥油剤組成物で処理することにより、表面に優れた撥水撥油性を有する処理繊維、処理繊維織物、

*物、処理繊維編物が提供される。

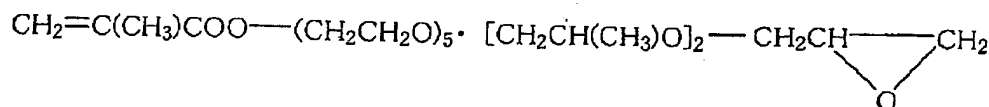
【0086】

【実施例】【例1（実施例）】100mLのガラス製重合アンプルに、重合性単量体として、F(CF₂)_u(CH₂)₂OCOCH=CH₂（ここで、uは6～16の整数であり、uの平均は9である。以下FAと記す。12.0g）、ステアリルメタクリレート（以下STMAと記す。7.2g）、下式15で示されるノニオン系界面活性剤（ただし、式15中のR¹⁶は分岐を有するドデシル基。1.6g）、下式16で表される化合物（0.4g）、2-ヒドロキシエチルアクリレート（以下HEAと記す。0.4g）、水47.0g、モノステアリルトリメチルアンモニウムクロリド（0.6g）、2,2'-アソビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩（0.1g）を加えて、窒素雰囲気下で振とうしつつ、60℃で18時間重合させ共重合体を含む組成物を得た。18時間後、反応粗液をガスクロマトグラフィーで分析して重合性単量体が残っていないことを確認した。

20 R¹⁶-O-(CH₂CH₂O)₇H・・・式15

【0087】

【化16】



・・・式16

【0088】得られた共重合体を含む組成物に水を加えて共重合体の濃度が0.8重量%となるように希釈した処理浴を用意した。処理布としてポリエチレンテレフタレートからなるトロピカル布を用意し、処理浴に浸漬後、マングルで絞り、ピックアップを80%とした。次に110℃で90秒間乾燥し、さらに170℃で60秒間熱処理を行った。

【0089】得られた処理布について以下の方法で、洗濯前後の撥水撥油性、黄変の有無、風合いの効果の有無について評価を行った。処理布の洗濯耐久性試験は、JIS-L0217（別表103）の水洗い法にて洗濯を20回繰り返し、風乾後性能評価を行った。結果を表1に示す。

【0090】【例2～5（実施例）、例6（比較例）】表1に示す重合性単量体を表1に示す量（重量部）だけ用いる以外は、例1と同様の方法で重合させ共重合体を含む組成物を得た。得られた組成物に水を加えて共重合体の濃度が0.1重量%となるように希釈した処理浴を用意し、例1と同様の処理を行って得られた処理布について同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0091】なお、表1においてVCLは塩化ビニル、

30 VDCは塩化ビニリデン、DOMはジオクチルマレート、N-MAAはN-メチロールアクリルアミド、AA Mはアクリルアミド、およびNBMはN-ブトキシエチルアクリルアミドを示す。

【0092】【例7～9（比較例）】表1に示す重合性単量体を表1に示す量（重量部）だけ用いる以外は、例1と同様の方法で共重合体を含む組成物を得た。この組成物に、水およびブロック化されたイソシアネート基を有する化合物（ジフェニルメタンジイソシアネートのメチルエチルケトオキシムブロック体）の乳化剤を加え、共重合体の濃度が0.1重量%、およびジフェニルメタンジイソシアネートのメチルエチルケトオキシムブロック体の濃度が0.5重量%となるように希釈した処理浴を用意した。例1と同様の処理を行って得られた処理布について同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0093】【撥水性の評価方法】JIS-L1092のスプレー試験により行い、表2に示す撥水性等級で表した。ただし、撥水性等級に+（-）を記したものは、それぞれの性質がわずかに良い（悪い）ことを示す。

【0094】【撥油性の評価方法】AATCC-TM118により行い、表3に示す撥油性等級で表した。撥油

性等級が大きいほど高性能であることを示す。ただし、撥油性等級に+(-)を記したものは、それぞれの性質がわずかに良い(悪い)ことを示す。

【0095】[黄変の評価方法] ランダムに選んだ15人の試験者が、処理前のポリエチレンテレフタレートロピカル布の色と処理後の色とを、目視により比較して変化の有無を判断した。多い判断が示された方の評価を*

*採用した。

【0096】[風合いの評価方法] AATCC (1992) Evaluation procedure 5に準拠して硬化の有無を評価した。

【0097】

【表1】

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
FA	60	70	55	60	70	70	60	70	55
STMA	36	0	0	33.5	0	0	36	0	0
VCL	0	21	0	0	21	21	0	21	0
VDCL	0	0	40	0	0	0	0	0	40
HEA	2	3	2	2	2.5	0	2	3	2
DOM	0	4	0	0	2	6	0	4	0
NBM	0	0	0	0	0	3	0	0	0
N-MAA	0	0	0	2.5	2.5	0	0	0	0
AAM	0	0	3	0	0	0	0	0	3
式16の化合物	2	2	2	2	2	0	0	0	0
洗濯前撥水性	100	100	100	100	100	90+	90	90+	90
洗濯後撥水性	90	90+	90	90+	90	50	70	70	70+
洗濯前撥油性	6	6	7	6	6	4	5	5-	5
洗濯後撥油性	5	5	6	5	5	1	1	2	2
黄変	無	無	無	無	無	無	有	有	有
風合い硬化	無	無	無	無	無	無	有	有	有

【0098】

【表2】

撥水性等級	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的に湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

【0099】

【表3】

30

撥油性等級	試験液	試験液の表面張力 dyn/cm (25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジオール65部/ ヘキサデカン35部	29.6
1	ヌジオール	31.2

40

【0100】

【発明の効果】本発明の撥水撥油剤は、取扱いが容易な重合性単量体を用いて、汎用の手法で製造できる汎用性に優れた撥水撥油剤である。該撥水撥油剤から調製される撥水撥油剤組成物は、被処理物に処理することにより、優れた撥水性と撥油性を被処理物に付与する。また本発明の組成物により付与された撥水撥油性能は、洗濯

等の物理的な影響に対してもほとんど変化することがなく、耐久性の点においても優れる。また該組成物で処理された布が繊維表面に反応性の基が実質的に存在しない*

*合成繊維からなる布であったとしても、優れた性質が付与される。さらに、処理された布は黄変や風合いの硬化がない利点もある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターム(参考)

C 0 8 F 220/32

C 0 8 F 220/32

290/06

290/06

D 0 6 M 15/263

D 0 6 M 15/263

15/277

15/277

F ターム(参考) 4H020 BA13 BA14

4J027 AA02 AC03 AC04 AE01 AJ02

CA06 CA10 CA24 CA25 CA26

CA29 CB09 CC02 CD08

4J100 AC03Q AC04Q AL02Q AL08P

AL08Q AL08R BA07P BA08R

BA09R BA34P BA37P BA38P

BA51P BA59P BB12P BB13P

BB17P BB18P BC04Q BC54R

CA05 EA07 JA11

4L033 AB01 AB05 AB06 AC03 AC04

AC15 CA18 CA21 CA22